

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-177206

(43)Date of publication of application : 27.06.2003

(51)Int.Cl.

G02B 1/11
C08G 79/14
G03F 7/004
G03F 7/11
H01L 21/027

(21)Application number : 2001-377089 (71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 11.12.2001 (72)Inventor : SHIHO KOUJI
OKADA SACHIKO
YONEKURA ISAMU

(54) COMPOSITION FOR FORMATION OF ANTIREFLECTION FILM AND
ANTIREFLECTION FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a composition for the formation of an inorganic antireflection film with which an antireflection film having a high antireflection effect even in a rather thin film and having excellent adhesion property and sticking property with a resist film can be formed and a resist pattern having excellent resolution and accuracy can be formed.

SOLUTION: The composition for the formation of an antireflection film contains at least one kind of tantalum-containing product selected from (A1) the reaction products of (a1) tantalum alkoxide and (a2) at least one kind of compound selected from a group consisting of aminoalcohols, compounds having two or more hydroxyl groups in the molecules (except for aminoalcohols), β -diketones, β -ketoesters, β -dicarboxylates, lactic acid, ethyl lactate, and 1,5- cyclooctadiene and (A2) hydrolyzed products of the above reaction products.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of
rejection]

[Kind of final disposal of application other
than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] [A1] (a1) tantalum alkoxide and amino alcohol (a2), The compound which has two or more hydroxyl groups in intramolecular (however, amino alcohol is removed), beta-diketone, beta-keto ester, beta-dicarboxylic acid ester, a lactic acid, A resultant with at least one sort of compounds chosen from the group which consists of lactate and 1, and 5-cyclo-octadiene, the constituent for antireflection film formation which comes to contain at least one sort of tantalum content products chosen from the group which becomes a list from the hydrolyzate of [A2] this resultant.

[Claim 2] The formation approach of the antireflection film characterized by optical applying on a substrate the above-mentioned constituent which comes to contain a solvent further, and subsequently heat-treating and/or processing.

[Claim 3] (1) The formation approach of a resist pattern including the process which heat-treats and/or processes [optical] the paint film of the constituent according to claim 1 applied on the substrate, and forms the lower layer antireflection film, the process which applies a resist constituent, and and forms the resist film on (2) this antireflection film, the process which exposes a radiation through a mask pattern on (3) resist film, and the process which develops (4) latent-image patterns.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the formation approach of of the suitable constituent for antireflection-film formation for micro processing by the lithography process which uses various kinds of radiations, especially micro processing in manufacture of an integrated circuit device, and the antireflection film and resist pattern using it.

[0002]

[Description of the Prior Art] In manufacture of an integrated circuit device, in order to form the integrated circuit of a high degree of integration, micro processing is performed by the lithography process. This lithography process is the approach of obtaining a desired pattern, by applying a resist constituent on a substrate, exposing in a radiation through a mask pattern (mask for exposure which has a pattern) with a contraction projection aligner (stepper), and developing the formed pattern-like latent image with a suitable developer. However, the substrate with high reflection factors, such as an aluminum and aluminum-silicon alloy used for this process, an aluminum-silicon-copper alloy, polish recon, and tungsten silicide, reflects the irradiated radiation on a substrate front face. For this reason, halation and a standing wave arise at an exposure process, and there is a problem that a detailed resist pattern cannot reappear correctly. In order to solve this problem, the approach of forming the so-called lower layer antireflection film which absorbs the radiation reflected in the resist film bottom which should be formed on a substrate from the substrate is proposed. Conventionally, as this kind of antireflection film, inorganic film, such as the titanium film, titanium-dioxide film, CHITSU-ized titanium film, chromic oxide film, carbon film, or alpha-silicone film, is known. However, since it was necessary to use approaches, such as vacuum deposition, CVD, and sputtering, formation of such an inorganic system antireflection film had a fault, such as needing special equipments, such as a vacuum evaporation system, a CVD system, and a sputtering system. as an approach simpler on the other hand than these approaches -- rotation spreading (spin coating) -- how to form an organic system antireflection film or the inorganic system antireflection film containing coloring matter is also learned using law. However, since a resist component is also an organic system, the common organic system antireflection film has small selectivity with the resist in the case of a dry etching process. That is, it is very difficult to leave a resist and to etch only the antireflection film. moreover, since the addition of a color is generally restrained, the inorganic system antireflection film (refer to JP,6-138664,A) containing coloring matter can fully prevent neither halation nor a standing wave, and an adhesive property with a patterned layer-ed and the resist film and its adhesion are inadequate -- etc. -- there is a problem. Furthermore, in the conventional antireflection film, since the phenomenon called INTAMIKISHINGU in which the component of the component of this film, a positive, or the negative-resist film is mixed happens, there are also a poor omission and a problem which causes degradation of a resist pattern called skirt length.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is made based on the above situations. So, the purpose of this invention is to offer the constituent for inorganic system antireflection-film formation which the acid-resisting effectiveness can be high, and can form the antireflection film which is excellent in an adhesive property with the resist film, and adhesion, and can form the resist

pattern which is moreover excellent in resolution and precision by the simple approach.

[0004] Other purposes of this invention are to offer the approach of forming an antireflection film using the above-mentioned constituent of this invention. Other purposes of this invention are to offer the approach of forming a resist pattern on the substrate which formed the antireflection film using the above-mentioned constituent of this invention. The purpose and advantage of further others of this invention will become clear from the following explanation.

[0005]

[The means for solving invention] According to this invention, the above-mentioned purpose and advantage of this invention The compound which has two or more hydroxyl groups in the 1st at a tantalum (a(A1) 1) alkoxide, amino alcohol (a2), and intramolecular (however, amino alcohol is removed.) beta-diketone, beta-keto ester, beta-dicarboxylic acid ester, A lactic acid, Containing at least one sort of tantalum content products chosen from the group which becomes a resultant list with at least one sort of compounds chosen from the group which consists of ethyl lactate and 1, and 5-cyclo-octadiene from the hydrolyzate of this (A2) resultant It is attained by the constituent for antireflection film formation by which it is characterized.

[0006] Moreover, the above-mentioned purpose and advantage of this invention are attained by the formation approach of the antireflection film characterized by optical applying the constituent for antireflection film formation to the 2nd on a substrate, and heat-treating and/or processing.

[0007] Furthermore, the process which the above-mentioned purpose and advantage of this invention heat-treat and/or process [optical] the paint film of the above-mentioned constituent applied to the 3rd on (1) substrate, and forms a lower layer antireflection film, (2) The process which applies a resist constituent on this antireflection film, and and forms the resist film, (3) It is attained by the formation approach of a resist pattern including the process which exposes a radiation through a mask pattern on the resist film, and the process which develops the latent-image pattern by which (4) formation was carried out.

[0008]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained to a detail.

(a1) It is component this invention (a1), and is the following type (1) as a tantalum alkoxide, for example.

Ta5 (OR) -- (1)

The compound expressed with (here, R being the alkyl group of carbon numbers 1-6, and differing even if five R is the same respectively) is used preferably.

[0009] As an example of a tantalum alkoxide, a tantalum PENTA methoxide, tantalum PENTA ethoxide, tantalum PENTA isopropoxide, tantalum PENTA butoxide, etc. are mentioned. Tantalum PENTA ethoxide, tantalum PENTA isopropoxide, and tantalum PENTA butoxide are [among these] desirable. Even if independent, it can mix and two or more sorts of these tantalum alkoxides can also be used.

[0010] (a2) The component used by component this invention (a2) is at least one compound chosen as amino alcohol and intramolecular from the group which consists of compound (however, amino alcohol is removed.) and beta-diketone, beta-keto ester, beta-dicarboxylic acid ester, lactic-acid, ethyl lactate and 1, and 5-cyclo-octadiene. [which have two or more hydroxyl groups]

[0011] As a compound (however, amino alcohol is removed.) which has two or more hydroxyl groups in the above-mentioned intramolecular, the alcohols (however, amino alcohol is removed.) which have two or more hydroxyl groups, for example in intramolecular, and the phenols which have two or more hydroxyl groups in intramolecular are mentioned.

[0012] Amino alcohol, the alcohols (however, amino alcohol is removed.) which have two or more hydroxyl groups in intramolecular, and the phenols which have two or more hydroxyl groups in intramolecular are preferably used among the above-mentioned compounds, and amino alcohol and the alcohols (however, amino alcohol is removed.) which have two or more hydroxyl groups in intramolecular are still more desirable.

[0013] As the above-mentioned amino alcohol, the compound like triethanolamine, diethanolamine, tri-isopropanolamine, diisopropanolamine, methyldiethanolamine, and ethyl diethanolamine is mentioned, for example. Triethanolamine and diethanolamine can use it preferably especially among these.

[0014] As an example of alcohols (however, amino alcohol is removed.) of having two or more hydroxyl groups, ethylene glycol, propylene glycol, butanediol, pentanediol, hexanediol, heptane diol, octanediol, nonane diol, the Deccan diol, a diethylene glycol, a bis-trimethylene glycol, the glycerol monomethyl ether, the glycerol monoethyl ether, and the polyhydric alcohol like dialcohol; glycerol like a hydroquinone are mentioned to the above-mentioned intramolecular, for example. A diethylene glycol, butanediol, and pentanediol can use it preferably especially among these.

[0015] As an example of the phenols which have two or more hydroxyl groups, a catechol, resorcinol, a hydroquinone, and the polyhydric phenols like phloroglucine are mentioned to the above-mentioned intramolecular, for example. A hydroquinone can use it preferably especially among these.

[0016] As the above-mentioned beta-diketone, for example An acetylacetone, a propionyl acetone, Methyl diacetylmethane, dipropionyl methane, n-butyryl acetone, An isobutyryl acetone, the 3-methyl -2, 4-hexane dione, diacetyl ethyl methane, n-valeryl acetone, propionyl-n-butyryl methane, the 3-methyl -2, 4-hexane dione, Diacetyl ethyl methane, n-valeryl acetone, propionyl-n-butyryl methane, The 3-methyl -2, 4-heptane dione, an iso valeryl acetone, a pivaloyl acetone, Isopropyl diacetylmethane, a caproyl acetone, G n-butyryl methane, 2, 2, 6, and 6-tetramethyl - 3, 5-heptane dione, a benzoylacetone, The 3-phenyl -2, 4-2,4-pentanedione, dibenzoylmethane, ethoxycarbonyl diacetylmethane, 1, 1, 1, 5 and 5, 5-hexafluoro - The compound like 2 and 4-2,4-pentanedione is mentioned. An acetylacetone and a propionyl acetone can use it preferably especially among these.

[0017] As the above-mentioned beta-keto ester, the compound like methyl acetoacetate, ethyl acetoacetate, and methyl-alpha-methyl acetoacetate is mentioned, for example. Methyl acetoacetate and ethyl acetoacetate can use it preferably especially among these.

[0018] As the above-mentioned beta-dicarboxylic acid ester, the compound like dimethyl malonate, a diethyl malonate, dibutyl malonate, malonic-acid dihexyl, malonic-acid dioctyl, malonic-acid JIUNDESHIRU, malonic-acid JIHEKISADESHIRU, malonic-acid G 9-octadecyl, malonic-acid G 9, 12-octadecadienyl, malonic-acid G 9 and 11, and 13-OKUTADEKATORI enyl is mentioned, for example. Dimethyl malonate and a diethyl malonate can use it preferably especially among these. The above-mentioned compound can be used independently together [two or more sorts].

[0019] The reaction of the above-mentioned (a1) tantalum alkoxide and a component (a2) can be performed to one mol of tantalum (a1) alkoxides by using still more preferably 0.1-1,000 mols (a2) of 0.5-100 mols of 1-10 mols of components especially preferably preferably. -30-150 degrees C of 0-100 degrees C of reaction temperature are 0-70 degrees C still more preferably more preferably. Although ordinary pressure is sufficient as reaction pressure, it can also be carried out under pressurization or reduced pressure if needed.

[0020] (a1) The reaction of a tantalum alkoxide and a component (a2) can also be carried out under existence of monoalcohol (however, amino alcohol is removed.) and/or mono-phenols.

[0021] As an example of the above-mentioned monoalcohol (however, amino alcohol is removed.) For example, a methanol, ethanol, propanol, isopropanol, A butanol, a tert-butanol, a hexanol, a cyclohexanol, An octanol, ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, Ethylene glycol mono-isopropyl ether, the diethylene-glycol monomethyl ether, Diethylene glycol monoethyl ether, propylene glycol monomethyl ether, The propylene glycol monoethyl ether, the propylene glycol monopropyl ether, glycerol wood ether, glycerol diethylether, etc. can be mentioned.

[0022] Moreover, as mono-phenols, a phenol, methyl phenol, dimethylphenol, a trimethyl phenol, ethylphenol, a diethyl phenol, a triethyl phenol, etc. can be mentioned, for example. A phenol, methyl phenol, and ethylphenol can use it preferably among these.

[0023] (a1) When performing the reaction of a tantalum alkoxide and a component (a2) to the bottom of existence of monoalcohol (however, amino alcohol is removed.) and/or mono-phenols, the ten mols or less of the five mols or less of the amount of these compounds used are three mols or less still more preferably more preferably preferably to one mol (a2) of components. Here, if the amount used exceeds ten mols, the reaction of a tantalum (a1) alkoxide and a component (a2) may be checked.

[0024] The above-mentioned reaction can be carried out under existence of a solvent if needed. In case a solvent is used, it is desirable to use these resultants and the solvent which does not react for a

tantalum (a1) alkoxide and (a2) a component, and a list.

[0025] As an example of such a solvent, for example N pentane, a cyclopentane, n-hexane, a cyclohexane, n-heptane, cycloheptane, n-octane, Cyclooctane, Deccan, a cyclo decane, a dicyclopentadiene hydride, Benzene, toluene, a xylene, durene, an indene, a tetrahydronaphthalene, Decahydronaphthalene, the hydrocarbon system solvent like squalane; Diethylether, Dipropyl ether, dibutyl ether, ethylene glycol wood ether, Ethylene glycol diethylether, the ethylene glycol methylethyl ether, Diethylene-glycol diethylether, the diethylene-glycol methylethyl ether, A tetrahydrofuran, tetrahydropyran, 1, 2-dimethoxyethane, The bis(2-methoxy ethyl) ether, the ether system solvent like para dioxane; Propylene carbonate, Gamma-butyrolactone, a N-methyl-2-pyrrolidone, dimethylformamide, an acetonitrile, dimethyl sulfoxide, a methylene chloride, and the polar solvent like chloroform are mentioned. Diethylether, dipropyl ether, dibutyl ether, a tetrahydrofuran, dimethylformamide, an acetonitrile, dimethyl sulfoxide, a methylene chloride, and chloroform can use it preferably especially among these. These solvents are independent or two or more sorts can be used for them together.

[0026] (a1) When performing the reaction of a tantalum alkoxide and a component (a2) under existence of a solvent, the amount of the solvent used is 5-30mL still more preferably five to 50 mL more preferably one to 100 mL preferably to tantalum (a1) alkoxide 1g.

[0027] It can be guessed that the above-mentioned resultant is as follows, for example.

i) (a2) Resultant with which the oxygen atom in the hydroxyl group which a part or all of an alkoxyl group of a tantalum alkoxide ****ed, and at least one or more hydroxyl groups in a component (a2) lost the hydrogen atom, and lost the hydrogen atom concerned when a component was a thing containing the phenols which have two or more hydroxyl groups in amino alcohol, the alcohols which have two or more hydroxyl groups in intramolecular, or intramolecular, a lactic acid, and ethyl lactate produced a tantalum atom and association. Here, when two or more hydroxyl groups in a component (a2) monad participate in a reaction, what has the same tantalum atom which they combine may differ.

[0028] ii) (a2) Resultant which a part or all of an alkoxyl group of a tantalum alkoxide ****ed, and beta-diketone structure where two CH(s) inserted into two carbonyl groups in a component (a2) lost the hydrogen atom, and lost the hydrogen atom concerned took resonating structure, and produced the chelate bond in the tantalum atom of a piece when a component was a thing containing beta-diketone, beta-keto ester, or beta-dicarboxylic acid ester.

[0029] iii) (a2) Resultant with which the oxygen atom in the carboxyl group which a part or all of an alkoxyl group of a tantalum alkoxide ****ed, and at least one or more carboxyl groups in a component (a2) lost the hydrogen atom, and lost the hydrogen atom concerned when a component was a thing containing a lactic acid produced a tantalum atom and association. At this time, the carboxyl group which lost the hydrogen atom may take resonating structure, and may carry out a chelate bond to the tantalum atom of a piece.

[0030] iv) (a2) Resultant with which two oxygen atoms of an ester group produced a tantalum atom and association when a component was a thing containing ethyl lactate.

[0031] v) Resultant with which the tantalum atom, the oxygen atom in the component (a2) which produced association, or the nitrogen atom produced association further with other resultants or the tantalum atom in an unreacted tantalum alkoxide in Above i-iv.

[0032] vi) (a2) Constituent with which a part or all of an alkoxyl group of a tantalum alkoxide ****ed, and at least one double bond in 1 and 5-cyclo-octadiene produced at least one tantalum atom and coordinate bond when a component was a thing containing 1 and 5-cyclo-octadiene.

[0033] vii) (a2) Resultant with which the oxygen atom or nitrogen atom in the unreacted object of a component, the monoalcohol added arbitrarily, or mono-phenols produced association in the tantalum atom in the resultant of any one publication of the above i-vi.

[0034] viii) Resultant with which the tantalum atom in the resultant of any one publication of the above i-vii produced association through other resultants or the tantalum atom in an unreacted tantalum alkoxide, and the oxygen atom.

[0035] ix) Resultant in which the tantalum atom in the resultant of any one publication of Above i - the viii carried out crosslinkage through the tantalum atom in other resultants or the tantalum atom in an unreacted tantalum alkoxide, and the oxygen atom of the alkoxyl group which remains in this

resultant, or the alkoxyl group in an unreacted tantalum alkoxide.

[0036] x) Mixture of any two or more above-mentioned sorts of resultants.

[0037] Here, association newly formed can be covalent bond, ionic bond, coordinate bond, hydrogen bond, or in-between association of these association.

[0038] A resultant which was described above may contain the alkoxyl group which caused the monoalcohol by which an unreacted alkoxyl group or the alkoxyl group in a tantalum alkoxide is added arbitrarily, and exchange reaction.

[0039] A resultant which was described above may contain the alkoxyl group which caused the monoalcohol by which an unreacted alkoxyl group or the alkoxyl group in a tantalum alkoxide is added arbitrarily, and exchange reaction (these may only be collectively called "unreacted alkoxyl group" since then).

[0040] The reaction invert ratio defined by the following type (1) is a thing beyond 50 mol %, and the resultant used as a [A] component of this invention is a thing beyond 70 mol % preferably, and is a thing beyond 85 mol % especially preferably.

[0041]

Reaction invert ratio = {1 - (total of alkoxyl group in total / raw material tantalum alkoxide of unreacted alkoxyl group in resultant)} x 100 (mol %) (1)

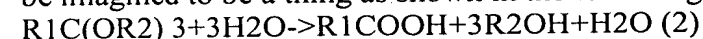
This value may become inadequate [the electrical property of the tantalum oxide film formed as it is less than / 50 mol %].

[0042] The hydrolyzate of the above-mentioned resultant is compoundable by processing for example, the above-mentioned resultant under stirring at room temperature - 100 degree C temperature under 0.01-1,000-mol existence of water to 1Eq of tantalum atoms preferably. The partial hydrolysate which remains without hydrolyzing the compound with which all of the parts which may be hydrolyzed were hydrolyzed, and its part, and hydrolyzing a part is included by the hydrolyzate of the above-mentioned resultant.

[0043] in this invention, the above-mentioned resultant and its hydrolyzate are independent -- it is -- two or more sorts can be used together. The constituent of this invention can contain [B] orthocarboxylic ester further.

[0044] [B] Orthocarboxylic ester [B] orthocarboxylic ester can react with the moisture which exists in an environment in the process which forms the tantalum oxide film using the constituent of this invention, and the constituent of this invention whose (A) component is the resultant of a component (a1) and a component (a2) especially, and can mitigate the bad influence of the humidity in an ambient atmosphere. Therefore, the tantalum oxide film formed from the constituent of this invention containing [B] orthocarboxylic ester will become high-definition.

[0045] The device in which the above-mentioned [B] orthocarboxylic ester reacts with moisture can be imagined to be a thing as shown in the following type (2).



(Here, R1 and R2 are an alkyl group or an aryl group, and even if three R2 is the same, it may differ.)

[0046] [B] As an example of orthocarboxylic ester For example, alt.formic acid TORIMECHIRU, triethyl orthoformate, alt.formic acid TORIPUROPURU, Alt.formic acid tributyl, alt.formic acid triphenyl, alt.formic acid diethyl propyl, Alt.formic acid triphenyl, alt.acetic-acid TORIMECHIRU, alt.acetic-acid triethyl, Alt.acetic-acid TORIPUROPURU, alt.acetic-acid tributyl, alt.acetic-acid triphenyl, Alt.acetic-acid diethyl propyl, alt.acetic-acid triphenyl, alt.propionic-acid TORIMECHIRU, Alt.propionic-acid triethyl, alt.propionic-acid TORIPUROPURU, Alt.propionic-acid tributyl, alt.propionic-acid triphenyl, Alt.propionic-acid diethyl propyl, alt.propionic-acid triphenyl, Alt.butanoic acid TORIMECHIRU, alt.butanoic acid triethyl, alt.butanoic acid diethyl propyl, Alt.butanoic acid tributyl, alt.butanoic acid triphenyl, alt.lauric-acid TORIMECHIRU, alt.lauric-acid triethyl, Alt.lauric-acid TORIPUROPURU, alt.lauric-acid tributyl, alt.lauric-acid triphenyl, Alt.lauric-acid diethyl propyl, alt.lauric-acid triphenyl, Alt.benzoic-acid TORIMECHIRU, alt.benzoic-acid triethyl, alt.benzoic-acid TORIPUROPURU, Alt.benzoic-acid tributyl, alt.benzoic-acid triphenyl, alt.benzoic-acid diethyl propyl, Alt.benzoic-acid triphenyl, alt.lactic-acid TORIMECHIRU, alt.lactic-acid triethyl, alt.lactic-acid TORIPUROPURU, alt.lactic-acid tributyl, alt.lactic-acid triphenyl, alt.lactic-

acid diethyl propyl, alt.lactic-acid triphenyl, etc. can be mentioned.

[0047] Reactivity with water to aliphatic series ester is desirable among these orthocarboxylic ester, and methyl ester and especially ethyl ester are still more desirable. Alt.formic acid TORIMECHIRU, triethyl orthoformate, and alt.benzoic-acid TORIMECHIRU are especially specifically suitable. These orthocarboxylic ester can be used also as two or more sorts of mixture, even if independent.

[0048] The amount of [B] orthocarboxylic ester used in the constituent of this invention can be suitably set up according to the water content in a constituent, the humidity of the ambient atmosphere in the case of a tantalum oxide film formation process, etc. It is desirable to contain 0.05 to 50% of the weight to the whole constituent, as for orthocarboxylic ester, it is more desirable to contain 0.1 to 30% of the weight, and it is still more desirable to contain 0.5 to 20% of the weight.

[0049] In addition, although the hydroxyl group of alt.lactate may react to the carboxylic acids and alcohols list which were generated by the reaction of water and orthocarboxylic ester with a film formation constituent, this does not reduce the effectiveness of this invention.

The constituent of constituent this invention for tantalum oxide film formation is usually used as a solution constituent, where each above-mentioned component is dissolved in a solvent.

[0050] Each above-mentioned component is dissolved as a solvent which can be used for this invention, and if it does not react with these, there will be especially no limit. Can use the same solvent with having illustrated as such a solvent as a solvent which can be used in the case of the reaction of a tantalum (a1) alkoxide and a component (a2), and also A methanol, ethanol, propanol, a butanol, a hexanol, A cyclohexanol, an octanol, decanol, ethylene glycol, Ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, Ethylene glycol mono-isopropyl ether, the diethylene-glycol monomethyl ether, Diethylene glycol monoethyl ether, propylene glycol, Propylene glycol monomethyl ether, the propylene glycol monoethyl ether, The propylene glycol monopropyl ether, glycerol, the glycerol monomethyl ether, Glycerol wood ether, the glycerol monoethyl ether, Alcoholic solvent like glycerol diethylether; Ethylene glycol monomethyl ether acetate, Ethylene glycol monoethyl ether acetate, propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, propylene glycol monoethyl ether acetate, methyl lactate, and the ester solvent like ethyl lactate can be used.

[0051] These solvents can be used also as two or more sorts of mixture, even if independent. The mixed solvent of alcoholic solvent and alcoholic solvent, and other polar solvents is [among these] desirable at the point of the solubility of each component, and the stability of a constituent.

[0052] As alcoholic solvent, propylene glycol monomethyl ether, the propylene glycol monoethyl ether, and the propylene glycol monopropyl ether are desirable, for example. Moreover, as a mixed solvent of alcoholic solvent and other polar solvents, the mixed solvent of alcoholic solvent / ether system solvent and the mixed solvent of alcoholic solvent/ester solvent are desirable.

[0053] As a desirable example of the mixed solvent of the above-mentioned alcoholic solvent / ether system solvent, the mixed solvent of at least one sort of alcoholic solvent of propylene glycol monomethyl ether, the propylene glycol monoethyl ether, and the propylene glycol monopropyl ether and at least one ether system solvent chosen from among the bis(2-methoxy ethyl) ether, diethylene-glycol diethylether, and the diethylene-glycol methylethyl ether is mentioned.

[0054] As a desirable example of the mixed solvent of the above-mentioned alcoholic solvent/ester solvent, the mixed solvent of at least one sort of alcoholic solvent of propylene glycol monomethyl ether, the propylene glycol monoethyl ether, and the propylene glycol monopropyl ether and at least one ester solvent chosen from among propylene-glycol-monomethyl-ether acetate and propylene-glycol-monomethyl-ether acetate is mentioned.

[0055] in addition -- although an isomer exists in propylene glycol monoalkyl ether among the above -- any of them -- although -- it can be used and isomer mixture can also be used.

[0056] When a solvent is used here in the reaction process of the above mentioned tantalum (a1) alkoxide and the above mentioned component (a2), After not removing the solvent concerned, but using it as a solvent of the constituent of this invention as it is, once removing a solvent after a reaction and refining the resultant of a tantalum (a1) alkoxide and a component (a2) if needed, a solvent may be added anew. Moreover, the solvent used at the reaction process is not removed, but a solvent is added further, and it is good also as a constituent of this invention.

[0057] In addition, although it may react with the residual alkoxyl group of the resultant of a

tantalum (a1) alkoxide and a component (a2) if that in which the solvent used has a hydroxyl group is contained, this does not reduce the effectiveness of this invention.

[0058] When the constituent of this invention is a thing containing a solvent, the amount of the solvent used can be suitably set up according to the thickness of a desired paint film. The concentration of the sum total of components other than the solvent in a constituent is 50 or less % of the weight preferably, is 0.5 - 50 % of the weight more preferably, is 1 - 30 % of the weight still more preferably, and is 1 - 20 % of the weight especially preferably.

[0059] The constituent of this invention can also contain the tantalum compound except having described above if needed, in order to raise the tantalum concentration in a constituent. Moreover, to the constituent of this invention, surface tension modifiers, such as a fluorine system, a silicone system, and a non-ion system, can be added if needed in the range which does not spoil the target function. The constituent obtained in this way can be used if needed, mixing with the particle of an aluminum oxide, a zirconium dioxide, titanium oxide, and the metallic oxide like silicon oxide etc. suitably.

[0060] Moreover, to the constituent of this invention, a radiation absorbent (radiation absorptivity compound) can be added in the range which does not spoil the target function. This has the operation which improves the acid-resisting effectiveness further. as such an absorption-of-radiation agent -- the color; BIKUSHIN derivative like an oil color, a disperse dye, a basic dye, methine dye, a pyrazole system color, an imidazole system color, and hydroxy azo dye, NORUBIKUSHIN, a stilbene, 4, and 4' -- the aromatic compound like the ultraviolet ray absorbent; anthracene derivative like the fluorescent brightener; hydroxy azo dye like - diaminostilbene derivative, a coumarin derivative, and a pyrazoline derivative, tinuvin 234 (Ciba-Geigy make), and tinuvin 1130 (Ciba-Geigy make) and an anthraquinone derivative etc. is mentioned.

[0061] In order to form the antireflection film and a resist pattern using the antireflection film and the constituent for antireflection-film formation of formation approach this invention of a resist pattern (1) The process which heat-treats and/or processes [optical] the paint film of the constituent for antireflection film formation applied on the substrate, and forms an antireflection film, (2) The process which applies a resist solution, and and forms the resist film on this antireflection film, the process which exposes a radiation through a mask pattern on (3) resist film, and the process which develops the latent-image pattern by which (4) formation was carried out are performed. Hereafter, each process is explained in more detail.

[0062] First, at the 1st process, the above-mentioned constituent is applied on a base and the paint film of the constituent of this invention is formed. At this time, also at a flat surface, non-plane [with a level difference] is sufficient as the shape of surface type of a base, and a curved surface is sufficient as it. Moreover, especially the solid configuration is not limited. For example, they can be mass, tabular, a film configuration, etc.

[0063] What can be equal to heat treatment subsequently performed as the quality of the material of a base is desirable. As an example of the quality of the material of such a base, glass, a metal, metallic compounds, plastics, ceramics, these layered products, etc. can be mentioned. As glass, quartz glass, boro-silicated glass, soda glass, lead glass, etc. can be used, for example. As a metal and metallic compounds, gold, silver, copper, nickel, silicon, aluminum, iron, platinum, a ruthenium, a tungsten, titanium, cobalt, molybdenum, the other stainless steel of iridium, an aluminium alloy, silicide, tantalum night RAIDO, titanium night RAIDO, ruthenium oxide, etc. can be used, for example. As plastics, polyimide, polyether sulphone, a norbornene system ring-opening-polymerization object, its hydrogenation object, etc. are mentioned, for example.

[0064] Especially the method of application of the above-mentioned solution is not limited. For example, a spin coat, a DIP coat, a flow coat, a curtain coat, a roll coat, a spray coat, a bar coat, an ink jet, and the proper approach like print processes are employable. Once, spreading is good or can also carry out multiple-times two coats to a line. The thickness of a suitable paint film can be suitably set up according to the thickness of the desired tantalum oxide film. For example, as thickness, 0.001-20 micrometers is desirable and it is still more desirable that it is 0.01-2 micrometers. In addition, when a constituent is a thing containing a solvent, the above-mentioned thickness should be understood as thickness after solvent removal. The spreading process in this invention is more preferably carried out under the ambient atmosphere of 3 g/m3 three or less

humidity (steam content in ambient atmosphere) 5 g/m. A ***** case is in the insulating property of the tantalum oxide film which will be formed if the humidity at this time exceeds 5 g/m³ about a bad influence. However, when the orthocarboxylic ester of the specified quantity is contained in the above-mentioned constituent in this invention, the above-mentioned paint film formation process can be carried out, without being influenced of humidity (steam content in an ambient atmosphere). For example, even if it forms a paint film under the ambient atmosphere of the humidity exceeding 5 g/m³, the high-definition tantalum oxide film can be obtained, and further, under the three or more 7 g/m ambient atmosphere of humidity, even if it forms a paint film under the three or more 9 g/m ambient atmosphere of humidity especially, the high-definition tantalum oxide film can be obtained. Subsequently, the paint film formed as mentioned above is changed into the tantalum oxide film by heat and/or optical processing. The temperature of the above-mentioned heat treatment is 300-900 degrees C or more preferably [considering as 200 degrees C or more], and more preferably, and is 350-800 degrees C still more preferably. Although heating time can be suitably set up by thickness etc., it is for 15 - 90 minutes preferably [obtaining the high-definition film / heating more than for 5 minutes], and more preferably, and is for 30 - 60 minutes still more preferably. Moreover, the ambient atmosphere in the case of a heating process is so desirable that an oxygen density is more high. As the above-mentioned heat-treatment ambient atmosphere, the mixed gas of these oxidizing gases and inert gas, such as nitrogen, helium, and an argon, can be used, for example for air, pure oxygen, ozone, N₂O or these mixed gas, and a pan. As the light source in the case of the above-mentioned optical processing, excimer lasers, such as an YAG laser besides the discharge light of rare gas, such as a low-pressure or high-pressure mercury lamp, a deuterium lamp or an argon, a krypton, and a xenon, an argon laser, carbon dioxide laser, XeF, XeCl, XeBr, KrF, KrCl, ArF, and ArCl, etc. can be used. The outputs of these light sources are 10-5,000W preferably, and are 100-1,000W more preferably. Irradiation time is 0.1 - 60 minutes preferably, and is 1 - 30 minutes more preferably. Although especially the wavelength of these light sources is not limited, the thing containing the wavelength of 170nm - 600nm is desirable. The ambient atmosphere same as an ambient atmosphere at the time of optical processing as the time of the above-mentioned heat-treatment can be used. Although especially a limit does not have the temperature at the time of these optical processings, it is usually about room temperature -500 degree C. Moreover, on the occasion of an optical exposure, since only a specific part is irradiated, you may irradiate through a mask. In order to consider as the more nearly high-definition tantalum oxide film, it is desirable to carry out the both sides of the above, heat treatment, and optical processing. The order of processing in that case can be set as arbitration, and may carry out both sides to coincidence. the tantalum oxide film obtained -- the conditions of heat treatment and/or optical processing -- the shape of amorphous -- a crystallized state . Use can also be presented after performing the oxygen plasma and UV-ozonization to the tantalum oxide film formed as mentioned above if needed further. Thus, as thickness of the tantalum oxide film formed, 0.001-10 micrometers is desirable and it is still more desirable that it is 0.01-1 micrometer. Like the above, that the thin antireflection film of 0.1 micrometers or less of thickness can be formed is also one of the advantages which was excellent in this invention. Moreover, 1.7-2.5, and an absorbance (k) are set to 0.3-0.5 by the refractive index (n) to the wavelength of 248nm of this film.

[0065] In this way, after forming the antireflection film on a substrate, at the 2nd process, on this antireflection film, a resist solution is applied so that it may become predetermined thickness, and for example, on a hot plate, prebake is carried out, the solvent in a paint film is volatilized, and the resist film is formed. Although the temperature of the prebake in this case is suitably adjusted according to the class of resist used etc., it is 50-200 degrees C more preferably 30-450 degrees C. The time amount of this prebake is 60 seconds - 120 seconds more preferably for 30 seconds to 60 minutes. As the method of application of a resist solution, rotation spreading, flow casting spreading, roll coating, etc. are employable. In a suitable solvent, solid content concentration filters a well-known resist with the filter of about 0.2 micrometers of apertures, after dissolving so that it may become 5 - 50 % of the weight, and the above-mentioned resist solution is prepared. As a resist solution, a commercial resist solution can use it as it is. Moreover, as a resist, the chemistry magnification mold resist of the positive resist which consists of alkali fusibility resin and a quinone diazide system sensitization agent, for example, the negative resist which consists of alkali fusibility resin and a

radiation-sensitive cross linking agent, the positive type containing a radiation-sensitive acid generator, or a negative mold etc. can be illustrated.

[0066] Then, at the 3rd process, a radiation is exposed through the mask for exposure on the resist film formed as mentioned above. In this case, according to the class of resist, suitable radiations, such as a visible ray, ultraviolet rays, far ultraviolet rays, an X-ray, an electron ray, a gamma ray, a molecular beam, and an ion beam, can be used. Among these radiations, to the constituent of this invention, ultraviolet rays and far ultraviolet rays are desirable, and g line (wavelength of 436nm), i line (wavelength of 365nm), a KrF excimer laser (wavelength of 248nm), and an ArF excimer laser (wavelength of 193nm) are especially desirable to it.

[0067] Subsequently, at the 4th process, the latent-image pattern formed of exposure is developed. It washes after that and a desired resist pattern is formed by drying. In order to raise in process [this], resolution, a pattern configuration, development nature, etc., baking before development (henceforth "BEKU after exposure") may be performed after exposure. On a hot plate, preferably, the conditions of BEKU after exposure are 80-160 degrees C in temperature, and are heated for [60 seconds -] 360 seconds. As a developer used here, for example A sodium hydroxide, a potassium hydroxide, A sodium carbonate, a specific silicate, specific metasilicate, ammonia, Ethylamine, n propylamine, diethylamine, G n propylamine, Triethylamine, methyl diethylamine, dimethylethanolamine, Triethanolamine, tetramethylammonium hydroxide, tetraethylammonium hydroxide, The alkaline water solution which dissolved the pyrrole, piperidine, choline, 1, 8-diazabicyclo (5, 4, 0)-7-undecene, 1, and 5-diazabicyclo-[4.3.0]-5-nonane etc. can be mentioned. Such alkali concentration of an alkali developer is 1 - 5 % of the weight more preferably one to 10% of the weight. Development temperature is 10-35 degrees C preferably, and developing time is about 30 - 300 seconds preferably. As the development approach, dip coating, a paddle method, a spray method, etc. are mentioned. Moreover, optimum dose addition of alcohols, such as a water-soluble organic solvent, for example, a methanol, and ethanol, and the surfactant can also be carried out at these developers. At the last, dry etching removes the antireflection film by using a resist pattern as a mask, and the resist pattern for substrate processing is obtained at it. The reactive-ion-etching approach is mentioned as the dry etching approach. In this case, oxygen, a halogen, halogenated hydrocarbon, etc. can be used as the ion source of reactant ion. At this time, it is also possible to operate it continuously from alternative removal of an antireflection film to pattern processing of a substrate.

[0068]

[Example] Although an example is given and this invention is explained still more concretely hereafter, this invention is not restrained at all by these examples.

[0069] In the example 1 tantalum PENTA ethoxide 8.1g solution of tetrahydrofuran (THF) 67mL, it added over 15 minutes, stirring triethanolamine 10g and the mixed solution of THF67mL at a room temperature under nitrogen-gas-atmosphere mind. It stirred at the room temperature after addition termination for further 1 hour. Since reaction mixture was transparent and colorless, it changed to fine nebula. Then, after condensing under reduced pressure and washing a residue by the hexane, it remelted to a small amount of tetrahydrofuran, and was made to reprecipitate by the hexane. The obtained white solid-state was carried out the ** exception, and carried out reduced pressure drying. When 1 H-NMR analyzed, the peak of the ethoxy origin of tantalum PENTA ethoxide disappeared, and the peak of the triethanolamine origin had appeared. Yield was 80%. The reaction invert ratio of the ethoxyl of raw material tantalum PENTA ethoxide was 100-mol %. Obtained constituent for antireflection-film formation (1) 1.0g was dissolved in diethylene-glycol monomethyl ether 9.0g, it filtered with the filter made from Teflon (trademark) whose aperture is 0.2 micrometers, and the constituent for antireflection-film formation (1) was prepared. This constituent was applied with the spin coat method by 2,000rpm on the raise in basic waxes silicon substrate under the ambient atmosphere of humidity 2 g/m3 at 0.091 micrometers of thickness. Subsequently, after evaporating a solvent in air, when it heated at 400 degrees C under air existence for 30 minutes, the antireflection film transparent on a substrate was obtained. The thickness of this film was 0.035 micrometers. The absorbance k in the light of wavelength 248 of the obtained antireflection film was 0.43, and the refractive index n was 2.3.

[0070] an example 2 -- tantalum PENTA ethoxide 8.12g (20mmol) and tetrahydrofuran (THF) 50mL

were taught to the 200mL eggplant mold flask which performed the nitrogen purge enough under nitrogen-gas-atmosphere mind, and diethylene-glycol 8.1g (76mmol) was added over 15 minutes under stirring at the room temperature. It stirred at the room temperature further after that for 1 hour. While it had been transparent and colorless, viscosity increased reaction mixture a little. Then, the solvent was completely removed under reduced pressure and 7.8g (tantalum content product) of white solid-states was obtained. When ¹H-NMR analyzed, the peak [diethylene glycol / the peak of the unreacted ethoxyl origin of tantalum PENTA ethoxide and] of the reagent origin could be checked, and the integral ratio was 1:20. When the reaction invert ratio of the ethoxyl of tantalum PENTA ethoxide was computed from this ratio, it was 91-mol %. 1.5g of obtained white solid-states was dissolved in 8.5g propylene glycol monomethyl ether, it filtered with the filter made from Teflon (trademark) whose aperture is 0.2 micrometers, and the constituent for antireflection film formation (2) was prepared. This constituent was applied with the spin coat method by 2,000rpm on the raise in basic waxes silicon substrate under the ambient atmosphere of humidity 2 g/m³ at 0.205 micrometers of thickness. Subsequently, after evaporating a solvent in air, when it heated at 400 degrees C under air existence for 30 minutes, the antireflection film transparent on a substrate was obtained. The thickness of the obtained film was 0.105 micrometers, the absorbance k in the light of wavelength 248 was 0.40, and the refractive index n was 2.1.

[0071] The constituent for antireflection-film formation (2) obtained in the example 3 example 2 was applied with the spin coat method by 500rpm on the raise in basic waxes silicon substrate under the ambient atmosphere of humidity 2 g/m³ at 0.780 micrometers of thickness. Subsequently, after evaporating a solvent in air, when it heated at 400 degrees C under air existence for 30 minutes, the antireflection film transparent on a substrate was obtained. The thickness of the obtained film was 0.325 micrometers, the absorbance k in the light of wavelength 248 was 0.45, and the refractive index n was 1.85.

[0072] It is a positive resist for KrF made from JSR (KRF-M78Y) on the antireflection film obtained in the example of evaluation 1 example 1. After carrying out the spin coat to 0.41-micrometer thickness and forming the resist film, the exposure time and exposure which form 0.13-micrometer Rhine and a tooth space in this by 1 to 1 were performed. Subsequently, the resist pattern was formed by developing negatives using a tetramethylammonium hydroxide water solution 2.38% of the weight. For the obtained resist pattern, the depth (henceforth the "notching depth") of "scoop out" by reflection is . The pattern configuration had little skirt length and were very few superior things of the effect of a standing wave.

[0073] The resist pattern was formed for the antireflection film manufactured in the example of evaluation 2 example 2 like the example 1 of evaluation. The obtained resist pattern had the small notching depth, the pattern configuration had little skirt length, and it was the superior thing as which the effect of a standing wave is not regarded.

[0074] The resist pattern was formed for the antireflection film manufactured in the example of evaluation 3 example 3 like the example 1 of evaluation. The obtained resist pattern had the small notching depth, the pattern configuration had little skirt length, and it was the superior thing as which the effect of a standing wave is not regarded.

[0075]

[Effect of the Invention] The constituent for antireflection-film formation of this invention can form the lower layer antireflection film which whose acid-resisting effectiveness is high, and is comparatively excellent also in a thin film by the simple approach at an adhesive property with the resist film, and adhesion, and does not have INTAMIKISHINGU with a resist component. Moreover, for this reason, it can have two incomes with a positive type or negative resist, and the resist pattern excellent in resolution, precision, etc. can be formed. Therefore, the constituent for antireflection film formation of this invention is size the place which contributes to manufacture of the integrated circuit of a high degree of integration especially.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-177206
(P2003-177206A)

(43)公開日 平成15年6月27日(2003.6.27)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト*(参考)
G 0 2 B 1/11		C 0 8 G 79/14	2 H 0 2 5
C 0 8 G 79/14		G 0 3 F 7/004	5 0 6 2 K 0 0 9
G 0 3 F 7/004	5 0 6	7/11	5 0 3 4 J 0 3 0
7/11	5 0 3	G 0 2 B 1/10	A 5 F 0 4 6
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 7 4
審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 10 頁)			

(21)出願番号 特願2001-377089(P2001-377089)

(22)出願日 平成13年12月11日(2001.12.11)

(71)出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社
東京都中央区築地2丁目11番24号

(72)発明者 志保 浩司

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72)発明者 岡田 幸子

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(74)代理人 100080609

弁理士 大島 正孝

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 反射防止膜形成用組成物および反射防止膜

(57)【要約】

【課題】 簡便な方法により、比較的薄膜でも反射防止効果が高く、かつレジスト膜との接着性、密着性に優れる反射防止膜を形成でき、しかも解像度、精度に優れるレジストパターンを形成できる無機系反射防止膜形成用組成物を提供する。

【解決手段】 反射防止膜形成用組成物は、(A1)
(a1) タンタルアルコキシドおよび(a2) アミノアルコール、分子内に2個以上の水酸基を有する化合物(ただしアミノアルコールを除く。)、 β -ジケトン、 β -ケトエステル、 β -ジカルボン酸エステル、乳酸、乳酸エチル、および1, 5-シクロオクタジエンよりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物との反応生成物並びに(A2) 該反応生成物の加水分解物よりなる群から選ばれる少なくとも1種のタンタル含有生成物を含む。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 [A1] (a1) タンタルアルコキシドと (a2) アミノアルコール、分子内に2個以上の水酸基を有する化合物（但しアミノアルコールを除く）、 β -ジケトン、 β -ケトエステル、 β -ジカルボン酸エステル、乳酸、乳酸エステルおよび1, 5-シクロオクタジエンよりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物との反応生成物、並びに [A2] 該反応生成物の加水分解物よりなる群から選ばれる少なくとも1種のタンタル含有生成物を含有してなる反射防止膜形成用組成物。

【請求項2】 溶媒をさらに含有してなる上記組成物を基板上に塗布し、次いで熱処理および/または光処理することを特徴とする反射防止膜の形成方法。

【請求項3】 (1) 基板上に塗布された請求項1に記載の組成物の塗膜を熱処理および/または光処理して下層反射防止膜を形成する工程、(2) 該反射防止膜上にレジスト組成物を塗布しそしてベークしてレジスト膜を形成する工程、(3) レジスト膜にマスクパターンを介して放射線を露光する工程、および(4) 潜像パターンを現像する工程を含むレジストパターンの形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、各種の放射線を用いるリソグラフィプロセスによる微細加工、特に集積回路素子の製造における微細加工に好適な反射防止膜形成用組成物、およびそれを用いた反射防止膜とレジストパターンの形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】集積回路素子の製造においては、高集積度の集積回路を形成するために、リソグラフィプロセスにより微細加工が行われる。このリソグラフィプロセスは、基板上にレジスト組成物を塗布し、縮小投影露光装置（ステッパ）によりマスクパターン（パターンを有する露光用マスク）を介して放射線に露光し、形成されたパターン状潜像を適当な現像液で現像することによって、所望のパターンを得る方法である。しかしながら、このプロセスに用いられるアルミニウム、アルミニウム-シリコン合金、アルミニウム-シリコン-銅合金、ポリシリコン、タングステンシリサイド等の反射率の高い基板は、照射した放射線を基板表面で反射する。このため、露光工程でハレーションや定在波が生じ、微細なレジストパターンが正確に再現できないという問題がある。この問題を解決するため、基板上に形成すべきレジスト膜の下側に基板から反射した放射線を吸収する、いわゆる下層反射防止膜を形成する方法が提案されている。従来、この種の反射防止膜としては、チタン膜、二酸化チタン膜、チタチタン膜、酸化クロム膜、カーボン膜または α -シリコン膜等の無機膜が知られている。しかし、このような無機系反射防止膜の形成には、真空蒸着、CVD、スパッタリング等の方法を用い

る必要があるため、真空蒸着装置、CVD装置、スパッタリング装置等の特別の装置を必要とする等の欠点があった。一方、これらの方法よりも簡便な方法として、回転塗布（スピンコーティング）法を用いて、有機系反射防止膜、あるいは色素を含有する無機系反射防止膜を形成する方法も知られている。しかしながら、一般的な有機系反射防止膜は、レジスト成分も有機系であるために、ドライエッチング工程の際のレジストとの選択性が小さい。すなわちレジストを残して反射防止膜のみをエッチングすることは極めて困難である。また、色素を含有する無機系反射防止膜（特開平6-138664号公報参照）は、一般に染料の添加量が制約されるために、ハレーションや定在波を十分に防止できず、また被パターン層およびレジスト膜との接着性、密着性が不十分であるなどの問題がある。さらに、従来の反射防止膜では、該膜の成分とポジまたはネガ型レジスト膜の成分とが混じり合う、インターミキシングと呼ばれる現象が起こるため、抜け不良、裾引きといったレジストパターンの劣化を招く問題もある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は以上のような事情に基づいてなされたものである。それ故、本発明の目的は、簡便な方法により、反射防止効果が高く、かつレジスト膜との接着性、密着性に優れた反射防止膜を形成でき、しかも解像度および精度に優れたレジストパターンを形成できる無機系反射防止膜形成用組成物を提供することにある。

【0004】本発明の他の目的は、本発明の上記組成物を用いて反射防止膜を形成する方法を提供することにある。本発明の他の目的は、本発明の上記組成物を用いて反射防止膜を形成した基板上にレジストパターンを形成する方法を提供することにある。本発明のさらに他の目的および利点は、以下の説明から明らかになる。

【0005】

【発明を解決するための手段】本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第1に、(A1) (a1) タンタルアルコキシドと (a2) アミノアルコール、分子内に2個以上の水酸基を有する化合物（ただしアミノアルコールを除く）、 β -ジケトン、 β -ケトエステル、 β -ジカルボン酸エステル、乳酸、乳酸エチルおよび1, 5-シクロオクタジエンよりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物との反応生成物並びに (A2) 該反応生成物の加水分解物よりなる群から選ばれる少なくとも1種のタンタル含有生成物を含有することを特徴とする反射防止膜形成用組成物によって達成される。

【0006】また、本発明の上記目的および利点は、第2に、反射防止膜形成用組成物を基板上に塗布し、熱処理および/または光処理することを特徴とする反射防止膜の形成方法によって達成される。

【0007】さらに、本発明の上記目的および利点は、

10

20

30

40

50

第3に、(1) 基板上に塗布された上記組成物の塗膜を熱処理および/または光処理して下層反射防止膜を形成する工程、(2) 該反射防止膜上にレジスト組成物を塗布しそしてバークしてレジスト膜を形成する工程、

(3) レジスト膜にマスクパターンを介して放射線を露光する工程、および(4) 形成された潜像パターンを現像する工程を含むレジストパターンの形成方法によって達成される。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

(a1) 成分

本発明で(a1) タンタルアルコキシドとしては、例えば下記式(1)

$$Ta(OR)_3 \quad \dots (1)$$

(ここで、Rは炭素数1~6のアルキル基であり、5つのRはそれぞれ同一でも異なってもよい、)で表される化合物が好ましく用いられる。

【0009】タンタルアルコキシドの具体例としては、タンタルペンタメトキシド、タンタルペンタエトキシド、タンタルペンタイソプロポキシド、タンタルペンタブトキシド等が挙げられる。これらのうち、タンタルペンタエトキシド、タンタルペンタイソプロポキシドおよびタンタルペンタブトキシドが好ましい。これらのタンタルアルコキシドは単独でも2種以上一緒にして用いることもできる。

【0010】(a2) 成分

本発明で用いられる(a2) 成分は、アミノアルコール、分子内に2個以上の水酸基を有する化合物(ただしアミノアルコールを除く。)、 β -ジケトン、 β -ケトエステル、 β -ジカルボン酸エステル、乳酸、乳酸エチルおよび1, 5-シクロオクタジエンよりなる群から選ばれる少なくとも1つの化合物である。

【0011】上記の分子内に2個以上の水酸基を有する化合物(ただしアミノアルコールを除く。)としては、例えば分子内に2個以上の水酸基を有するアルコール類(ただしアミノアルコールを除く。)、分子内に2個以上の水酸基を有するフェノール類が挙げられる。

【0012】上記した化合物のうち、アミノアルコール、分子内に2個以上の水酸基を有するアルコール類(ただしアミノアルコールを除く。)、分子内に2個以上の水酸基を有するフェノール類が好ましく用いられ、アミノアルコール、分子内に2個以上の水酸基を有するアルコール類(ただしアミノアルコールを除く。)がさらに好ましい。

【0013】上記アミノアルコール類としては、例えばトリエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、メチルジエタノールアミン、エチルジエタノールアミンのごとき化合物が挙げられる。これらのうち、トリエタノールアミンおよびジエタノールアミンが特に好ましく使用

できる。

【0014】上記分子内に2個以上の水酸基を有するアルコール類(ただしアミノアルコールを除く。)の具体例としては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、ヘプタンジオール、オクタンジオール、ノナンジオール、デカンジオール、ジエチレングリコール、ビストリメチレングリコール、グリセロールモノメチルエーテル、グリセロールモノエチルエーテル、ヒドロキノンの如きジアルコール類; グリセロールの如き多価アルコール類が挙げられる。これらのうち、ジエチレングリコール、ブタンジオールおよびペンタンジオールが特に好ましく使用できる。

【0015】上記分子内に2個以上の水酸基を有するフェノール類の具体例としては、例えばカテコール、レゾルシン、ヒドロキノン、フロログルシンの如き多価フェノール類が挙げられる。これらのうち、ヒドロキノンが特に好ましく使用できる。

【0016】上記 β -ジケトンとしては、例えばアセチルアセトン、プロピオニルアセトン、メチルジアセチルメタン、ジプロピオニルメタン、 n -ブチリルアセトン、イソブチリルアセトン、3-メチル-2, 4-ヘキサジオン、ジアセチルエチルメタン、 n -バレリルアセトン、プロピオニル- n -ブチリルメタン、3-メチル-2, 4-ヘキサジオン、ジアセチルエチルメタン、 n -バレリルアセトン、プロピオニル- n -ブチリルメタン、3-メチル-2, 4-ヘプタンジオン、イソバレリルアセトン、ピバロイルアセトン、イソプロピルジアセチルメタン、カプロイルアセトン、ジ- n -ブチリルメタン、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオン、ベンゾイルアセトン、3-フェニル-2, 4-ペンタンジオン、ジベンゾイルメタン、エトキシカルボニルジアセチルメタン、1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロ-2, 4-ペンタンジオンの如き化合物が挙げられる。これらのうち、アセチルアセトンおよびプロピオニルアセトンが特に好ましく使用できる。

【0017】上記 β -ケトエステルとしては、例えばメチルアセトアセテート、エチルアセトアセテート、メチル- α -メチルアセトアセテートの如き化合物が挙げられる。これらのうち、メチルアセトアセテートおよびエチルアセトアセテートが特に好ましく使用できる。

【0018】上記 β -ジカルボン酸エステルとしては、例えばマロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジブチル、マロン酸ジヘキシル、マロン酸ジオクチル、マロン酸ジウンデシル、マロン酸ジヘキサデシル、マロン酸ジ-9-オクタデシル、マロン酸ジ-9, 12-オクタデカジエニル、マロン酸ジ-9, 11, 13-オクタデカトリエニルの如き化合物が挙げられる。これらのうち、マロン酸ジメチルおよびマロン酸ジエチルが特に好ましく使用できる。上記した化合物は、単独または

10

20

30

40

50

2種以上を一緒に使用することができる。

【0019】上記(a1)タンタルアルコキシドと(a2)成分の反応は、(a1)タンタルアルコキシド1モルに対して(a2)成分を好ましくは0.1~1.00モル、さらに好ましくは0.5~1.00モル、特に好ましくは1~1.0モル用いて行うことができる。反応温度は、好ましくは-30~150℃、より好ましくは0~100℃、さらに好ましくは0~70℃である。反応圧は常圧でよいが、必要に応じて加圧下、または減圧下で実施することもできる。

【0020】(a1)タンタルアルコキシドと(a2)成分の反応は、モノアルコール類(ただしアミノアルコールを除く。)および/またはモノフェノール類の存在下に実施することも可能である。

【0021】上記モノアルコール類(ただしアミノアルコールを除く。)の具体例としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、tert-ブタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、オクタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、グリセロールジメチルエーテル、グリセロールジエチルエーテル等を挙げることができる。

【0022】また、モノフェノール類としては、例えばフェノール、メチルフェノール、ジメチルフェノール、トリメチルフェノール、エチルフェノール、ジエチルフェノール、トリエチルフェノール等を挙げることができる。これらのうち、フェノール、メチルフェノールおよびエチルフェノールが好ましく使用できる。

【0023】(a1)タンタルアルコキシドと(a2)成分の反応を、モノアルコール類(ただしアミノアルコールを除く。)および/またはモノフェノール類の存在下に行う場合、これら化合物の使用量は、(a2)成分1モルに対して、好ましくは1.0モル以下、より好ましくは5モル以下、さらに好ましくは3モル以下である。ここで、使用量が1.0モルを超えると、(a1)タンタルアルコキシドと(a2)成分の反応を阻害する場合がある。

【0024】上記反応は必要に応じて溶媒の存在下で実施することができる。溶媒を使用する際には、(a1)タンタルアルコキシドおよび(a2)成分、並びにこれらの反応生成物と反応しない溶媒を使用することが好ましい。

【0025】このような溶媒の具体例としては、例えば、n-ペンタン、シクロペンタン、n-ヘキサン、シクロヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘプタン、n-オ

クタン、シクロオクタン、デカン、シクロデカン、ジシクロペンタジエン水素化物、ベンゼン、トルエン、キシレン、デュレン、インデン、テトラヒドロナフタレン、デカヒドロナフタレン、スクワランの如き炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1,2-ジメトキシエタン、ビス(2-メトキシエチル)エーテル、p-ジオキサンの如きエーテル系溶媒；プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、塩化メチレン、クロロホルムの如き極性溶媒が挙げられる。これらのうち、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、塩化メチレン、クロロホルムが特に好ましく使用できる。これらの溶媒は、単独で、または2種以上を一緒に使用することができる。

【0026】(a1)タンタルアルコキシドと(a2)成分の反応を、溶媒の存在下で行う場合、溶媒の使用量は、(a1)タンタルアルコキシド1gに対して、好ましくは1~100mL、より好ましくは5~50mL、さらに好ましくは5~30mLである。

【0027】上記反応生成物は、例えば以下のようなものであると推察できる。

i) (a2)成分がアミノアルコール類、分子内に2個以上の水酸基を有するアルコール類または分子内に2個以上の水酸基を有するフェノール類、乳酸、乳酸エチルを含有するものである場合、タンタルアルコキシドのアルコキシ基の一部または全部が脱離し、(a2)成分中の少なくとも1個以上の水酸基がその水素原子を失い、当該水素原子を失った水酸基中の酸素原子がタンタル原子と結合を生じた反応生成物。ここで、(a2)成分一分子中の複数の水酸基が反応に関与する場合、それらが結合するタンタル原子は同一のものでも異なるものであってもよい。

ii) (a2)成分がβ-ジケトン、β-ケトエステルまたはβ-ジカルボン酸エステルを含有するものである場合、タンタルアルコキシドのアルコキシ基の一部または全部が脱離し、(a2)成分中の2個のカルボニル基に挟まれたC-H₂基がその水素原子を失い、当該水素原子を失ったβ-ジケトン構造が共鳴構造を取り、一個のタンタル原子にキレート結合を生じた反応生成物。

iii) (a2)成分が乳酸を含有するものである場合、タンタルアルコキシドのアルコキシ基の一部または全部が脱離し、(a2)成分中の少なくとも

10

20

30

40

50

1個以上のカルボキシル基がその水素原子を失い、当該水素原子を失ったカルボキシル基中の酸素原子がタンタル原子と結合を生じた反応生成物。このとき、水素原子を失ったカルボキシル基が共鳴構造を取り、一個のタンタル原子にキレート結合してもよい。

【0030】iv) (a2)成分が乳酸エチルを含有するものである場合、エステル基の2つの酸素原子がタンタル原子と結合を生じた反応生成物。

【0031】v) 上記i)～iv)において、タンタル原子と結合を生じた(a2)成分中の酸素原子または窒素原子が、他の反応生成物または未反応タンタルアルコキシド中のタンタル原子とさらに結合を生じた反応生成物。

【0032】vi) (a2)成分が1, 5-シクロオクタジエンを含有するものである場合、タンタルアルコキシドのアルコキシル基の一部または全部が脱離し、1, 5-シクロオクタジエン中の少なくとも1つの二重結合が、少なくとも1つのタンタル原子と配位結合を生じた組成物。

【0033】vii) (a2)成分または任意的に添加されるモノアルコール類もしくはモノフェノール類の未反応物中の、酸素原子または窒素原子が上記i)～vi)のいずれかひとつに記載の反応生成物中のタンタル原子に結合を生じた反応生成物。

【0034】viii) 上記i)～vii)のいずれかひとつに記載の反応生成物中のタンタル原子が、他の反応生成物または未反応タンタルアルコキシド中のタンタル原子と、酸素原子を介して結合を生じた反応生成物。 *

$$\text{反応転化率} = \{1 - (\text{反応生成物中の未反応アルコキシル基の総数} / \text{原料タンタルアルコキシド中のアルコキシル基の総数})\} \times 100 \text{ (モル\%)} \quad (1)$$

この値が50モル%未満であると、形成される酸化タンタル膜の電気特性が不十分となる場合がある。

【0042】上記反応生成物の加水分解物は、例えば上記反応生成物を、好ましくはタンタル原子1当量に対し0.01～1, 000モルの水の存在下に、室温～100℃の温度で攪拌下に処理することにより合成することができる。上記反応生成物の加水分解物には、加水分解しうる部分の全部が加水分解された化合物およびその一部が加水分解され一部が加水分解されずに残存する部分加水分解物が包含される。

【0043】本発明において、上記反応生成物およびその加水分解物は単独であるいは2種以上一緒に使用することができる。本発明の組成物は[B]オルトカルボン*



(ここで、 R^1 および R^2 はアルキル基またはアリール基であり、3つの R^2 は同一でも異なってもよい。)

【0046】[B]オルトカルボン酸エステルの具体例としては、例えば、オルト蟻酸トリメチル、オルト蟻酸トリエチル、オルト蟻酸トリプロピル、オルト蟻酸トリブチル、オルト蟻酸トリペンチル、オルト蟻酸ジエチル

*【0035】ix) 上記i)～viii)のいずれか1つに記載の反応生成物中のタンタル原子が、他の反応生成物中のタンタル原子または未反応タンタルアルコキシド中のタンタル原子と、該反応生成物中に残存するアルコキシル基または未反応タンタルアルコキシド中のアルコキシル基の酸素原子を介して橋架結合した反応生成物。

【0036】x) 上記いずれか2種以上の反応生成物の混合物。

【0037】ここで、新たに形成される結合は、例えば共有結合、イオン結合、配位結合、水素結合またはこれらの結合の中間的な結合であることができる。

【0038】上記したような反応生成物は、未反応のアルコキシル基またはタンタルアルコキシド中のアルコキシル基が任意的に添加されるモノアルコール類と交換反応を起こしたアルコキシル基を含有する場合がある。

【0039】上記したような反応生成物は、未反応のアルコキシル基またはタンタルアルコキシド中のアルコキシル基が任意的に添加されるモノアルコール類と交換反応を起こしたアルコキシル基を含有する場合がある(爾後、これらをまとめて単に「未反応アルコキシル基」ということがある。)

【0040】本発明の[A]成分として使用される反応生成物は、下記式(1)で定義される反応転化率が50モル%以上のものであり、好ましくは70モル%以上のものであり、特に好ましくは85モル%以上のものである。

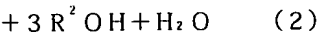
【0041】

* 酸エステルをさらに含有することができる。

【0044】[B]オルトカルボン酸エステル

[B]オルトカルボン酸エステルは、本発明の組成物、特に(A)成分が(a1)成分と(a2)成分の反応生成物である本発明の組成物を使用して酸化タンタル膜を形成する工程において、環境に存在する水分と反応し、雰囲気中の湿度の悪影響を軽減することができる。従って、[B]オルトカルボン酸エステルを含有する本発明の組成物から形成される酸化タンタル膜は、高品位なものとなる。

【0045】上記[B]オルトカルボン酸エステルが水分と反応する機構は、下記式(2)に示したごとくであるものと推察することができる。



プロピル、オルト蟻酸トリフェニル、オルト酢酸トリメチル、オルト酢酸トリエチル、オルト酢酸トリプロピル、オルト酢酸トリブチル、オルト酢酸トリペンチル、オルト酢酸ジエチルプロピル、オルト酢酸トリフェニル、オルトプロピオン酸トリメチル、オルトプロピオン酸トリエチル、オルトプロピオン酸トリプロピル、オル

トプロピオン酸トリブチル、オルトプロピオン酸トリペンチル、オルトプロピオン酸ジエチルプロピル、オルトプロピオン酸トリフェニル、オルト酪酸トリメチル、オルト酪酸トリエチル、オルト酪酸トリプロピル、オルト酪酸トリブチル、オルト酪酸トリペンチル、オルト酪酸ジエチルプロピル、オルト酪酸トリフェニル、オルトラウリン酸トリメチル、オルトラウリン酸トリエチル、オルトラウリン酸トリプロピル、オルトラウリン酸トリブチル、オルトラウリン酸トリペンチル、オルトラウリン酸ジエチルプロピル、オルトラウリン酸トリフェニル、オルト安息香酸トリメチル、オルト安息香酸トリエチル、オルト安息香酸トリプロピル、オルト安息香酸トリブチル、オルト安息香酸トリペンチル、オルト安息香酸ジエチルプロピル、オルト安息香酸トリフェニル、オルト乳酸トリメチル、オルト乳酸トリエチル、オルト乳酸トリプロピル、オルト乳酸トリブチル、オルト乳酸トリペンチル、オルト乳酸ジエチルプロピル、オルト乳酸トリフェニル等を挙げることができる。

【0047】これらオルトカルボン酸エステルのうち、水との反応性から脂肪族エステルが好ましく、さらにメチルエステルやエチルエステルが特に好ましい。具体的には、オルト蟻酸トリメチル、オルト蟻酸トリエチルおよびオルト安息香酸トリメチルが特に好適である。これらのオルトカルボン酸エステルは、単独でもあるいは2種以上の混合物としても使用できる。

【0048】本発明の組成物における〔B〕オルトカルボン酸エステルの使用量は、組成物中の含水率や酸化タンタル膜形成工程の際の雰囲気湿度等に応じて適宜設定することができる。オルトカルボン酸エステルは、組成物全体に対して、0.05～50重量%含有することが好ましく、0.1～30重量%含有することがより好ましく、0.5～20重量%含有することがさらに好ましい。

【0049】なお、水とオルトカルボン酸エステルの反応により生成したカルボン酸類やアルコール類並びにオルト乳酸エステルの水酸基が膜形成組成物と反応することがあるが、このことは本発明の効果を減殺するものではない。

酸化タンタル膜形成用組成物

本発明の組成物は、通常、上記各成分を溶媒に溶解した状態で、溶液組成物として使用される。

【0050】本発明に使用できる溶媒としては、上記した各成分を溶解し、これらと反応しないものであれば特に制限はない。このような溶媒としては、(a1)タンタルアルコキシドと(a2)成分の反応の際に使用できる溶媒として例示したと同じ溶媒が使用できる他、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、オクタノール、デカノール、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテ

ル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、グリセロール、グリセロールモノメチルエーテル、グリセロールジメチルエーテル、グリセロールモノエチルエーテル、グリセロールジエチルエーテルの如きアルコール系溶媒；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチルの如きエステル系溶媒を使用することができる。

【0051】これらの溶媒は、単独でもあるいは2種以上の混合物としても使用できる。これらのうち、各成分の溶解性と組成物の安定性の点で、アルコール系溶媒、ならびにアルコール系溶媒と他の極性溶媒との混合溶媒が好ましい。

【0052】アルコール系溶媒としては、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルおよびプロピレングリコールモノプロピルエーテルが好ましい。また、アルコール系溶媒と他の極性溶媒との混合溶媒としては、アルコール系溶媒／エーテル系溶媒の混合溶媒およびアルコール系溶媒／エステル系溶媒の混合溶媒が好ましい。

【0053】上記アルコール系溶媒／エーテル系溶媒の混合溶媒の好ましい具体例としては、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルおよびプロピレングリコールモノプロピルエーテルのうちの少なくとも1種のアルコール系溶媒と、ビス(2-メトキシエチル)エーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテルおよびジエチレングリコールメチルエチルエーテルのうちから選ばれる少なくとも1つのエーテル系溶媒との混合溶媒が挙げられる。

【0054】上記アルコール系溶媒／エステル系溶媒の混合溶媒の好ましい具体例としては、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルおよびプロピレングリコールモノプロピルエーテルのうちの少なくとも1種のアルコール系溶媒と、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートおよびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのうちから選ばれる少なくとも1つのエステル系溶媒との混合溶媒が挙げられる。

【0055】なお上記のうち、プロピレングリコールモノアルキルエーテル類には異性体が存在するが、そのうちのいずれもが使用でき、また異性体混合物でも使用することができる。

【0056】ここで、前記した(a1)タンタルアルコキシドと(a2)成分との反応工程において溶媒を使用

した場合、当該溶媒を除去せずそのまま本発明の組成物の溶媒として使用してもよいし、反応後に一旦溶媒を除去し、必要に応じて（a1）タンタルアルコキシドと（a2）成分との反応生成物の精製を行った後、改めて溶媒を添加してもよい。また、反応工程で使用した溶媒を除去せず、さらに溶媒を追加して本発明の組成物としてもよい。

【0057】なお、使用される溶媒が水酸基を持つものを含有すると、（a1）タンタルアルコキシドと（a2）成分との反応生成物の残存アルコキシ基と反応する可能性があるが、このことは本発明の効果を減殺するものではない。

【0058】本発明の組成物が溶媒を含有するものである場合、溶媒の使用量は所望の塗膜の厚さに応じて適宜設定することができる。組成物中の溶媒以外の成分の合計の濃度は、好ましくは50重量%以下であり、より好ましくは0.5～50重量%であり、さらに好ましくは1～30重量%であり、特に好ましくは1～20重量%である。

【0059】本発明の組成物は、組成物中のタンタル濃度を高めるために、必要に応じて、上記した以外のタンタル化合物を含有することもできる。また、本発明の組成物には、目的とする機能を損わない範囲で必要に応じてフッ素系、シリコン系、非イオン系などの表面張力調節剤を添加することができる。かくして得られた組成物は、必要に応じて酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化ケイ素の如き金属酸化物の微粒子などと適宜混合して使用することができる。

【0060】また、本発明の組成物には、目的とする機能を損わない範囲で放射線吸収剤（放射線吸収性化合物）を添加することができる。これは反射防止効果をさらに改善する作用を有するものである。このような放射線吸収剤としては、例えば油性染料、分散染料、塩基性染料、メチン系染料、ピラゾール系染料、イミダゾール系染料、ヒドロキシアゾ系染料の如き染料；ピクシン誘導体、ノルピクシン、スチルベン、4,4'-ジアミノスチルベン誘導体、クマリン誘導体、ピラゾリン誘導体の如き蛍光増白剤；ヒドロキシアゾ系染料、チヌビン234（チバガイギー社製）、チヌビン1130（チバガイギー社製）の如き紫外線吸収剤；アントラセン誘導体、アントラキノン誘導体の如き芳香族化合物等が挙げられる。

【0061】反射防止膜およびレジストパターンの形成方法

本発明の反射防止膜形成用組成物を用いて反射防止膜およびレジストパターンを形成するには、（1）基板上に塗布された、反射防止膜形成用組成物の塗膜を、熱処理および／または光処理して反射防止膜を形成する工程、

（2）該反射防止膜上にレジスト溶液を塗布しそしてベークしてレジスト膜を形成する工程、（3）レジスト膜

にマスクパターンを介して放射線を露光する工程、および（4）形成された潜像パターンを現像する工程が行われる。以下、各工程をさらに詳しく説明する。

【0062】まず、第1工程では上記の組成物を、基体上に塗布して本発明の組成物の塗膜を形成する。このとき、基体の表面形状は平面でも段差のある非平面でもよく、曲面でもよい。またその立体形状は特に限定されない。例えば塊状、板状、フィルム形状等であることができる。

【0063】基体の材質としては次いで行われる熱処理に耐えられるものが好ましい。このような基体の材質の具体例としては、ガラス、金属、金属化合物、プラスチック、セラミックスおよびこれらの積層体などを挙げることができる。ガラスとしては、例えば石英ガラス、ホウ珪酸ガラス、ソーダガラス、鉛ガラスなどが使用できる。金属および金属化合物としては、例えば金、銀、銅、ニッケル、シリコン、アルミニウム、鉄、白金、ルテニウム、タングステン、チタン、コバルト、モリブデン、イリジウムの他ステンレス鋼、アルミニウム合金、シリサイド、タンタルナイトライド、チタンナイトライド、酸化ルテニウムなどが使用できる。プラスチックとしては、例えばポリイミド、ポリエーテルスルホン、ノルボルネン系開環重合体およびその水素添加物等が挙げられる。

【0064】上記溶液の塗布方法は特に限定されない。例えばスピンコート、ディップコート、フローコート、カーテンコート、ロールコート、スプレーコート、バーコート、インクジェット、印刷法の如き適宜の方法を採用することができる。塗布は1回行ってもよく、または複数回重ね塗りすることもできる。好適な塗膜の厚みは所望の酸化タンタル膜の厚さに応じて適宜設定することができる。例えば、膜厚として0.001～20μmが好ましく、0.01～2μmであるのがさらに好ましい。なお、組成物が溶媒を含有するものであるときには、上記膜厚は溶媒除去後の膜厚として理解されるべきである。本発明における塗布工程は、好ましくは、湿度（雰囲気中の水蒸気含有量）5g/m³以下、より好ましくは3g/m³の雰囲気下で実施される。このときの湿度が5g/m³を超えると形成される酸化タンタル膜の絶縁特性に悪影響をおよぼす場合がある。ただし、本発明における上記組成物中に所定量のオルトカルボン酸エステルが含まれる場合、上記塗膜形成工程は、湿度（雰囲気中の水蒸気含有量）の影響を受けることなく実施できる。例えば、5g/m³を超える湿度の雰囲気下で塗膜を形成しても高品位の酸化タンタル膜を得ることができ、さらに、7g/m³以上の湿度の雰囲気下、特に9g/m³以上の湿度の雰囲気下で塗膜を形成しても高品位の酸化タンタル膜を得ることができる。次いで、上記のように形成した塗膜を熱および／または光処理により酸化タンタル膜に変換する。上記熱処理の温度は、

200℃以上とするのが好ましく、より好ましくは300～900℃以上であり、さらに好ましくは350～800℃である。加熱時間は膜厚等により適宜設定することができるが、高品位の膜を得るには5分間以上加熱するのが好ましく、より好ましくは15～90分間であり、さらに好ましくは30～60分間である。また、加熱工程の際の雰囲気は、酸素濃度がより高いほど好ましい。上記加熱処理雰囲気としては、例えば空気、純酸素、オゾンもしくはN₂O、またはこれらの混合ガス、さらにはこれらの酸化性ガスと、窒素、ヘリウム、アルゴンなどの不活性ガスとの混合ガスを使用することができる。上記光処理の際の光源としては、低圧あるいは高圧の水銀ランプ、重水素ランプあるいはアルゴン、クリプトン、キセノン等の希ガスの放電光の他、YAGレーザー、アルゴンレーザー、炭酸ガスレーザー、XeF、XeCl、XeBr、KrF、KrCl、ArF、ArClなどのエキシマレーザーなどを使用することができる。これらの光源の出力は、好ましくは10～5,000Wであり、より好ましくは100～1,000Wである。照射時間は、好ましくは0.1～60分であり、より好ましくは、1～30分である。これらの光源の波長は特に限定されないが、170nm～600nmの波長を含むものが好ましい。光処理時の雰囲気としては、上記した加熱処理時と同様の雰囲気を使用することができる。これらの光処理時の温度は特に制限はないが、通常、室温～500℃程度である。また光照射に際しては、特定部位のみを照射するためにマスクを介して照射してもよい。より高品位な酸化タンタル膜とするためには、上記、熱処理および光処理の双方を実施することが好ましい。その際の処理順は任意に設定することができ、双方を同時に実施してもよい。得られる酸化タンタル膜は、熱処理および/または光処理の条件により、アモルファス状にも結晶状態にもすることができる。上記のように形成した酸化タンタル膜に、さらに必要に応じて酸素プラズマやUV-オゾン処理を施した後に使用に供することもできる。このようにして形成される酸化タンタル膜の膜厚としては0.001～10μmが好ましく、0.01～1μmであるのがさらに好ましい。上記の如く、膜厚0.1μm以下の薄い反射防止膜を形成することも本発明の優れた利点の1つである。また、この膜の波長248nmに対する屈折率(n)は1.7～2.5、吸光度(k)は0.3～0.5となる。

【0065】こうして基板上に反射防止膜を形成した後、第2工程では、該反射防止膜上にレジスト溶液を所定の膜厚となるように塗布しそして、例えばホットプレート上で、プレベークして塗膜中の溶剤を揮発させてレジスト膜を形成する。この際のプレベークの温度は、使用されるレジストの種類等に応じて適宜調整されるが、好ましくは、30～450℃、より好ましくは、50～200℃である。このプレベークの時間は、好ましくは

30秒～60分、より好ましくは60秒～120秒である。レジスト溶液の塗布方法としては、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等が採用できる。上記レジスト溶液は、公知のレジストを適当な溶剤中に、固形分濃度が例えば5～50重量%となるように溶解した後、例えば孔径0.2μm程度のフィルターでろ過して調製される。レジスト溶液としては、市販のレジスト溶液がそのまま使用できる。また、レジストとしては、例えばアルカリ可溶性樹脂とキノンジアジド系感光剤とからなるポジ型レジスト、アルカリ可溶性樹脂と感放射線性架橋剤とからなるネガ型レジスト、感放射線性酸発生剤を含有するポジ型またはネガ型の化学増幅型レジスト等が例示できる。

【0066】その後、第3工程では、以上のようにして形成されたレジスト膜に露光用マスクを介して放射線を露光する。この場合、レジストの種類に応じて、可視光線、紫外線、遠紫外線、X線、電子線、γ線、分子線、イオンビーム等の適当な放射線を用いることができる。これらの放射線のうち、本発明の組成物には、紫外線および遠紫外線が好ましく、特にg線(波長436nm)、i線(波長365nm)、KrFエキシマレーザー(波長248nm)およびArFエキシマレーザー(波長193nm)が好ましい。

【0067】次いで、第4工程では、露光により形成された潜像パターンを現像する。その後洗浄し、乾燥することにより、所望のレジストパターンを形成する。この工程中、解像度、パターン形状、現像性等を向上させるため、露光後に現像前ベーク(以下、「露光後ベーク」という)を行ってもよい。露光後ベークの条件は、ホットプレート上、好ましくは80～160℃の温度で、60秒～360秒間加熱する。ここで使用される現像液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、アンモニア、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、コリン、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノナン等を溶解したアルカリ性水溶液を挙げることができる。このようなアルカリ現像液のアルカリ濃度は、好ましくは1～10重量%、より好ましくは1～5重量%である。現像温度は好ましくは10～35℃であり、現像時間は好ましくは30～300秒程度である。現像方法としては、浸漬法、パドル法、スプレー法等が挙げられる。また、これらの現像液には、水溶性有機溶剤、例えばメタノール、エタノール等のアルコール類、および界面活性剤を適量添加することもできる。最後に、レジストパターン

をマスクとして、乾式エッチングにより反射防止膜の除去を行い、基板加工用のレジストパターンを得る。乾式エッチング方法としては、反応性イオンエッチング方法が挙げられる。この場合、反応性イオンのイオン源としては酸素、ハロゲン、ハロゲン化炭化水素などが使用できる。このとき、反射防止膜の選択的な除去から基板のパターン加工まで連続的に操作を行なうことも可能である。

【0068】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものではない。

【0069】実施例1

タンタルペンタエトキシド 8.1 g のテトラヒドロフラン (THF) 67 mL の溶液に、窒素雰囲気下でトリエタノールアミン 10 g と THF 67 mL の混合溶液を室温で攪拌しながら 15 分かけて添加した。添加終了後さらに 1 時間室温で攪拌した。反応液は無色透明から微白濁に変化した。その後、減圧下で濃縮し、残さをヘキサンで洗った後に、少量のテトラヒドロフランに再溶解し、ヘキサンで再沈させた。得られた白色固体を濾別し、減圧乾燥した。¹H-NMR により分析したところ、タンタルペンタエトキシドのエトキシ由来のピークは消失しそしてトリエタノールアミン由来のピークが出現していた。収率は 80% であった。原料タンタルペンタエトキシドのエトキシ基の反応転化率は 100 モル% であった。得られた反射防止膜形成用組成物 (1) 1.0 g をジエチレングリコールモノメチルエーテル 9.0 g に溶解し、孔径が 0.2 μm のテフロン (登録商標) 製フィルターで濾過して反射防止膜形成用組成物 (1) を調製した。この組成物を、湿度 2 g/m³ の雰囲気下にて、ベアシリコン基板上に 2,000 rpm でスピコート法により膜厚 0.091 μm で塗布した。次いで、空气中で溶媒を蒸発させた後、空気存在下 40℃ で 30 分加熱したところ、基板上に透明な反射防止膜が得られた。この膜の膜厚は 0.035 μm であった。得られた反射防止膜の、波長 248 の光における吸光度 k は 0.43、屈折率 n は 2.3 であった。

【0070】実施例2

十分窒素置換を行った 200 mL ナス型フラスコに、窒素雰囲気下、タンタルペンタエトキシド 8.12 g (20 mmol) とテトラヒドロフラン (THF) 50 mL を仕込み、攪拌下、ジエチレングリコール 8.1 g (76 mmol) を室温で 15 分かけて添加した。その後さらに室温で 1 時間攪拌した。反応液は無色透明のままやや粘度が増加した。その後、減圧下で溶媒を完全に除去し、白色固体 (タンタル含有生成物) 7.8 g を得た。¹H-NMR により分析したところ、タンタルペンタエトキシドの未反応エトキシ基由来のピークとジエチレングリコールとの反応体由来のピークが確認でき、その

積分比は 1:20 であった。この比よりタンタルペンタエトキシドのエトキシ基の反応転化率を算出すると 91 モル% であった。得られた白色固体 1.5 g を 8.5 g のプロピレングリコールモノメチルエーテルに溶解し、孔径が 0.2 μm のテフロン (登録商標) 製フィルターで濾過して反射防止膜形成用組成物 (2) を調製した。この組成物を、湿度 2 g/m³ の雰囲気下にて、ベアシリコン基板上に 2,000 rpm でスピコート法により膜厚 0.205 μm で塗布した。次いで、空气中で溶媒を蒸発させた後、空気存在下 40℃ で 30 分加熱したところ、基板上に透明な反射防止膜が得られた。得られた膜の膜厚は 0.105 μm であり、波長 248 の光における吸光度 k は 0.40、屈折率 n は 2.1 であった。

【0071】実施例3

実施例2で得られた反射防止膜形成用組成物 (2) を湿度 2 g/m³ の雰囲気下にて、ベアシリコン基板上に 500 rpm でスピコート法により膜厚 0.780 μm で塗布した。次いで、空气中で溶媒を蒸発させた後、空気存在下 40℃ で 30 分加熱したところ、基板上に透明な反射防止膜が得られた。得られた膜の膜厚は 0.325 μm であり、波長 248 の光における吸光度 k は 0.45、屈折率 n は 1.85 であった。

【0072】評価例1

実施例1で得られた反射防止膜上に JSR 製 KrF 用ボジ型レジスト (KRF-M78Y) を 0.41 μm 厚にスピコートしてレジスト膜を形成した後、これに、0.13 μm のラインアンドスペースを 1対1 で形成するような露光時間、露光を行った。ついで、2.38 重量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて現像することにより、レジストパターンを形成した。得られたレジストパターンは、反射による“えぐれ”の深さ (以下、「ノッチング深さ」という) が小さく、パターン形状は裾引きが少なく、定在波の影響の極めて少ない優良なものであった。

【0073】評価例2

実施例2で製造した反射防止膜を評価例1と同様にして、レジストパターンを形成した。得られたレジストパターンは、ノッチング深さが小さく、パターン形状は、裾引きが少なく、定在波の影響が見られない優良なものであった。

【0074】評価例3 実施例3で製造した反射防止膜を評価例1と同様にして、レジストパターンを形成した。得られたレジストパターンは、ノッチング深さが小さく、パターン形状は、裾引きが少なく、定在波の影響が見られない優良なものであった。

【0075】

【発明の効果】本発明の反射防止膜形成用組成物は、簡便な方法により比較的薄膜でも反射防止効果が高く、レジスト膜との接着性、密着性に優れ、かつレジスト成分

とのインターミキシングのない下層反射防止膜を形成することができる。また、このためポジ型またはネガ型レジストと共働して、解像度、精度等に優れたレジストパ*

* ターンを形成することができる。したがって、本発明の反射防止膜形成用組成物は、特に高集積度の集積回路の製造に寄与するところ大である。

フロントページの続き

(72)発明者 米倉 勇
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

F ターム(参考) 2H025 AA02 AA14 AB16 DA34
2K009 AA02 CC45 DD02 DD05
4J030 CC23 CE02 CG06
5F046 PA05 PA07